

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

23.1.2004

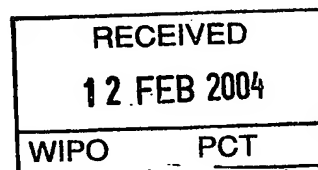
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 1月 6日

出願番号
Application Number: 特願2003-000110
[ST. 10/C]: [JP2003-000110]

出願人
Applicant(s): 旭化成ケミカルズ株式会社

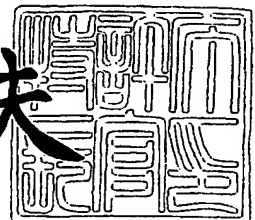


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫





【書類名】 特許願

【整理番号】 X1021099

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 49/00

C07C 29/04

【発明の名称】 アルコール及び／又はケトンの製造方法

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通 3 - 1 3 旭化成株式会社内

【氏名】 赤岸 賢治

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通 3 - 1 3 旭化成株式会社内

【氏名】 角田 隆

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通 3 - 1 3 旭化成株式会社内

【氏名】 渡部 敦司

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代理人】

【識別番号】 100094709

【弁理士】

【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100116713

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 正己



【選任した代理人】

【識別番号】 100117145

【弁理士】

【氏名又は名称】 小松 純

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013491

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102570

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルコール及び／又はケトンの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水蒸気の下、アルケンから対応するアルコール及び／又はケトン製造する方法において、アルケン含有原料を、気相反応条件下で酸化触媒と接触させて反応を行い、反応混合物を得、該反応混合物からアルコール及び／又はケトン分離し、未反応アルケンリサイクルして原料の一部として用いることを包含する方法であって、該酸化触媒が、下記の要件 (a) 及び (b) を満たすことを特徴とする方法。

(a) 周期律表第 4 族、第 5 族、第 6 族、第 8 族、第 9 族、第 10 族、第 14 族、第 15 族よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上の元素の酸化物を含有する

(b) 炭素質物質を 0.1～10 質量%含有する

【請求項 2】 前記周期律表第 4 族元素がチタン、ジルコニウムであり、第 5 族元素がバナジウム、ニオブであり、第 6 族元素がモリブデン、タングステン、クロムであり、第 8 族元素が鉄であり、第 9 族元素がコバルトであり、第 10 族元素がニッケルであり、第 14 族元素がスズ、鉛であり、第 15 族元素がビスマス、アンチモン、リンであることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 前記炭素質物質の含有量が 0.3～5 質量%であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】 前記炭素質物質の含有量が 0.3～2 質量%であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】 前記アルケンがプロピレン、1-ブテン、2-ブテン、シクロヘキセンよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】 前記アルケン含有原料を前記酸化触媒と接触させる反応を流動床方式で行い、反応に供した該酸化触媒を反応器から連続的又は間欠的に抜き出し、引き続き酸素含有ガスの存在下で酸化処理を行い、再度該酸化触媒を反応器に連続的又は間欠的に戻す方式で行うことを特徴とする請求項 1

～ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】 前記反応器に戻る前記酸化物触媒の炭素質物質の含有量が 0 . 1 ～ 1 0 質量%であることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水蒸気の存在下、酸化物触媒を用いて、気相反応条件下にアルケンから対応するアルコール及び／又はケトンを製造する方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

水蒸気の存在下、気相反応によりアルケンから対応するアルコール及び／又はケトンを製造する例としては、例えば、プロピレンからのアセトンの製造、1-ブテン又は2-ブテンからのメチルエチルケトン (MEK) の製造、シクロヘキセンからのシロヘキサノンの製造、イソブテンからの *tert*-ブタノールの製造等が挙げられる。これらの生成物は何れも化学出発原料や溶剤として工業上極めて重要な化学物質である。

【 0 0 0 3 】

上記の反応の従来技術には、主として、パラジウム化合物等の貴金属触媒を用いるワッカー型反応と、モリブデン、タングステン、スズ、コバルト等の複合酸化物触媒を用いる反応とが挙げられる。


【 0 0 0 4 】

前者のワッカー型反応の例としては、パラジウム及び／又はパラジウム化合物と塩化銅をシリカ、アルミナ等の担体に担持させた触媒を用いて、オレフィン、酸素、水蒸気の存在下でカルボニル化合物を製造する方法がある（例えば、特許文献 1 参照。）。

特許文献 1 の実施例には塩化パラジウムと塩化銅をシリカに担持させた触媒を用いて、1-ブテンから MEK を製造する記載がある。

【 0 0 0 5 】

他に塩化物を触媒に用いない例として、オレフィン類を水蒸気の存在下に酸素



又は酸素含有気体によって気相酸化してアセトアルデヒド又はケトン類を製造するに際し、触媒としてパラジウム塩及びバナジル塩を活性炭に担持させた触媒を使用する方法がある（例えば、特許文献2参照。）。

特許文献2の実施例には硫酸パラジウムと硫酸バナジルを活性炭に担持させた触媒を使用し、プロピレンからアセトンを製造する記載がある。

【0006】

しかしながら、これらの触媒は非常に高価な貴金属を用いる上、本発明者らの追試によれば、両触媒共に短時間で活性劣化が認められ、特に、特許文献1の塩化物を用いた触媒では、反応条件下で塩素が脱離し、脱離した塩素により装置腐食を招く欠点もある。

【0007】

一方、貴金属触媒を用いない後者の例としては、モリブデン酸化物と均一に担体に分布した微粒のスズ酸化物とから成る触媒を用いて、オレフィンと酸素とを水蒸気の存在下で反応する方法がある（例えば、特許文献3参照。）。

特許文献3の実施例には二酸化スズと三酸化モリブデンをシリカに担持させた触媒を用いて、プロピレンからアセトンを製造する記載がある。


【0008】

また、類似の触媒を用いた例として、酸化モリブデンと酸化スズと、特定量のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属とを担体に担持させた触媒を用いて、オレフィンと蒸気との混合物を反応させる方法がある（例えば、特許文献4参照）。特許文献4の実施例には二酸化スズ、三酸化モリブデン、ナトリウムをシリカに担持させた触媒を用いて、トランスブテンからMEKを製造する記載がある。

【0009】

しかしながら、本発明者らの追試によれば、いずれの触媒も、反応により触媒上に蓄積する炭素質物質量が極めて多いため、供給したアルケンに対する目的生成物であるケトンの選択率が低いという欠点が判明した。

上記特許文献4では、その欠点の克服（反応により触媒上に沈積するオリゴマー類の生成抑制）を目的として、アルカリ金属、アルカリ土類金属等を添加して



いるが、その効果は十分ではない。

【0010】**【特許文献1】**

特開昭49-72209号公報

【特許文献2】

特開昭59-163335号公報

【特許文献3】

特公昭47-8046号公報

【特許文献4】

特開昭49-61112号公報

【0011】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、水蒸気の存在下に、酸化物触媒を用いて、気相反応条件でアルケンから対応するアルコール及び／又はケトンを製造する方法において、反応の際に触媒上に蓄積する炭素質物質を抑制して、目的生成物の選択率を大幅に向上させた製造方法を提供することを目的とする。

【0012】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、(a) 特定の元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種以上の元素の酸化物を含有し、(b) 特定量の炭素質物質を含有する触媒を用いることが、その目的に適合しうることを見だし、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0013】

即ち、本発明は下記に表される製造方法に関する。

(1) 水蒸気の存在下、アルケンから対応するアルコール及び／又はケトンを製造する方法において、アルケンを含有する原料を、気相反応条件下で酸化物触媒と接触させて反応を行い、反応混合物を得、該反応混合物からアルコール及び／又はケトンを分離し、未反応のアルケンはリサイクルして原料の一部として用いることを包含する方法であって、該酸化物触媒が、下記の要件(a)及び(b)

を満たすことを特徴とする方法。

(a) 周期律表第4族、第5族、第6族、第8族、第9族、第10族、第14族、第15族よりなる群から選ばれる少なくとも1種以上の元素の酸化物を含有する

(b) 炭素質物質を0.1～10質量%含有する

【0014】

(2) 前記周期律表第4族元素がチタン、ジルコニウムであり、第5族元素がバナジウム、ニオブであり、第6族元素がモリブデン、タングステン、クロムであり、第8族元素が鉄であり、第9族元素がコバルトであり、第10族元素がニッケルであり、第14族元素がスズ、鉛であり、第15族元素がビスマス、アンチモン、リンであることを特徴とする上記(1)に記載の方法。

【0015】

(3) 前記炭素質物質の含有量が0.3～5質量%であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載の方法。

(4) 前記炭素質物質の含有量が0.3～2質量%であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の方法。

【0016】

(5) 前記アルケンがプロピレン、1-ブテン、2-ブテン、シクロヘキセンよりなる群から選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載の方法。

【0017】

(6) アルケンを含有する原料を前記酸化物触媒と接触させる反応を流動床方式で行い、反応に供した該酸化物触媒を反応器から連続的又は間欠的に抜き出し、引き続き酸素含有ガスの存在下で酸化処理を行い、再度該酸化物触媒を反応器に連続的又は間欠的に戻す方式で行うことを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載の方法。

(7) 前記反応器に戻る前記酸化物触媒の炭素質物質の含有量が0.1～10質量%であることを特徴とする上記(6)に記載の方法。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の方法に用いられる触媒は、周期律表第4族、第5族、第6族、第8族、第9族、第10族、第14族、第15族よりなる群から選ばれる少なくとも1種以上の元素の酸化物を含有する触媒である。ここで云う周期律表とは、化学便覧基礎編 I 改訂4版（日本化学会編、丸善、1993年）I-56頁記載の18族型元素周期律表のことである。

【0019】

これらの群の中で好ましくは、周期律表第4族元素がチタン、ジルコニウムであり、第5族元素がバナジウム、ニオブであり、第6族元素がモリブデン、タングステン、クロムであり、第8族元素が鉄であり、第9族元素がコバルトであり、第10族元素がニッケルであり、第14族元素がスズ、鉛であり、第15族元素がビスマス、アンチモン、リンである。特に好ましくは、周期律表第6族元素がモリブデンであり、第14族元素がスズである。

【0020】

これらの酸化物は、単独で用いても良いが、2種類以上を機械的混合や複合酸化物として用いることにより、活性や選択性を向上させる効果がありより好ましい。また、活性や選択性の更なる向上のために、上記の周期律表第4族、第5族、第6族、第8族、第9族、第10族、第14族、第15族よりなる群から選ばれる少なくとも1種以上の元素の他に、ナトリウム、カリウム、ルビジウム等のアルカリ金属やマグネシウム、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属等、他の元素を更に添加しても良い。

【0021】

また、これらの酸化物は適切な担体に担持させて用いることがより好ましい。担体としてはシリカ、シリカアルミナ、アルミナ、チタニア、シリカチタニア、ジルコニア、シリカジルコニア等の無機酸化物が好ましく、特に好ましくはシリカである。更に、触媒の機械的強度を増すためにカオリン、タルク等の粘土を添加しても良い。

【0022】

以下、本発明に用いる酸化物触媒の調製方法について詳細に述べる。

触媒調製は、主に 1) 触媒原料溶液の調製工程、2) 原料溶液の乾燥工程及び触媒前駆体の焼成工程から成る。

【0023】

1) 触媒原料溶液の調製工程

触媒の活性種である酸化物（以降、複合酸化物も包含する。）を形成することができるものであれば原料に特に制限はない。好ましくは、200～1000℃において酸化物を形成する塩、化合物を用いる。例えば、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、アンモニウム塩、塩化物、水酸化物等である。また、市販の酸化物をそのまま用いることもできる。

通常、原料の 1 種以上を水又は適切な溶媒に、20～80℃で十分に溶解させる。この時該原料の溶解度を高めるため、溶液の液性を酸性又はアルカリ性に制御しても良い。難溶性の場合は過酸化水素等を添加する場合もある。

原料溶液はそのまま乾燥しても良いが、先述の様に適切な担体に担持させるべく、担体成分を含有する溶液、ゾル、ゲル等と混合することが好ましい。


この際原料と担体とを十分に混合するために、必要に応じてホモジナイザー等で 5000～10000 rpm で数分～数時間混合する。更にこの混合液の粘度等を調節するために、該混合液の液性を酸性やアルカリ性に調整しても良い。

【0024】

2) 触媒原料溶液の乾燥工程・触媒前駆体の焼成工程

この工程は、上記触媒原料溶液（以降、担体成分を含む場合も包含する。）から乾燥により溶媒を除去し触媒前駆体を得、その後焼成して酸化物触媒に変換する工程より成る。

触媒原料溶液の乾燥方法に特に制限はない。例えば、エバポレーターで該触媒原料溶液から減圧下に 50～90℃で溶媒を除去後、真空乾燥器にて 50～150℃で 1～48 時間乾燥する方法や、150～300℃に加熱したホットプレート上に該触媒原料溶液をノズルで吹き付け乾燥する方法、またスプレードライヤー（噴霧熱風乾燥器）を用いて乾燥する方法等が挙げられる。工業的にはスプレードライヤーでの乾燥が好ましい。スプレードライヤーとは乾燥室、原料液噴霧



部、熱風吸気・排気部、乾燥粉末回収部からなる熱風乾燥器のことであり、好ましい噴霧乾燥条件は、該触媒原料溶液をポンプを用いて供給し、ロータリーアトマイザー（遠心式噴霧器）、加圧ノズル、二流体ノズル（ガス式噴霧器）等により乾燥室内に噴霧する。噴霧された該触媒原料溶液の液滴は、入口温度150～500℃に制御された熱風と向流または並流に接触され溶媒を蒸発し、乾燥粉末として回収される。

【0025】

この様にして得た乾燥触媒前駆体を焼成する方法に特に制限はない。好ましくは、電気炉中で窒素等の不活性ガス及び／又は酸素含有ガスの流通下、500～1000℃で0.5～48時間焼成する。

【0026】

また、本発明の触媒は反応の形式に応じて、打錠成形、押し出し成形、噴霧成形等の公知の成形方法により、円柱状、円筒状、球状等に成形して反応に供される。該成形は、触媒前駆体においてなされても良いし、焼成後になされても良い。

【0027】

本発明の反応を流動床反応形式で実施する場合には、触媒原料溶液をスプレードライヤーを用いて乾燥し、成形された触媒前駆体を得、それを焼成管中で、酸素含有ガスを流通させながら500～800℃で1～24時間焼成する方法が特に好ましい。

【0028】

次に、触媒上に含有させる炭素質物質及び炭素質物質を含有させる方法、また、特定量の炭素質物質を含有する場合の効果につき述べる。

本発明の反応に用いる触媒は、炭素質物質を0.1～10質量%含有する触媒である。ここで云う炭素質物質とは、炭素を主成分とする、反応条件下では触媒上から飛散しない重質物のことである。好ましくは、アルケンから対応するアルコール及び／又はケトンを製造する反応の際、触媒上に蓄積する重質物等の様な、触媒上での有機化合物を介する化学反応により、触媒上に蓄積する重質物等である。

【0029】

炭素質物質の含有量は、好ましくは0.3～5質量%であり、より好ましくは0.3～3質量%であり、さらに好ましくは0.3～2質量%であり、特に好ましくは、1～2質量%である。0.1質量%未満では、反応による炭素質物質の生成を抑制する効果が不十分な傾向があり、10質量%を超えると活性が不十分となる傾向がある。

【0030】

炭素質物質の含有量は、有機元素分析に使用されるCHNコーダーを用いて、炭素質物質を含有する触媒上の炭素量を測定し、次式により定義される。

$$\text{触媒上の炭素質物質の含有量 (質量\%)} = B / (A - B) \times 100$$

A: 炭素質物質を含有した触媒量 (Kg)

B: CHNコーダーで測定した炭素質物質を含有する触媒の炭素量 (Kg)

CHNコーダーの分析条件は、CHNコーダーの一般的な測定条件で良いが、具体的には、被検体数mg～十数mg（触媒上の炭素質物質質量に応じて加減する）を850℃の燃焼炉内において、一定量の酸素ガスを含むヘリウム気流中で被検体中の有機成分を燃焼させ、その燃焼ガスより炭素量を測定する。

【0031】

触媒上に特定量の炭素質物質を含有させる方法に特に制限はない。好ましくは、アルケンから対応するアルコール及び／又はケトンを製造する反応を実施して触媒上に炭素質物質を蓄積させる方法や、より好ましくは、該反応後の炭素質物質が蓄積した触媒を10容量ppm～21容量%の酸素ガス含有雰囲気下において、100～500℃で10秒～10時間酸化処理することで実施できる。この際、酸化物触媒の格子酸素も補充できる。特に好ましくは、該反応後の触媒を100容量ppm～21容量%の酸素ガス含有雰囲気下において、100～300℃で1分～3時間酸化処理することである。

いずれにしても、酸素ガス濃度、温度、時間等の条件を適切に選択し、炭素質物質を0.1～10質量%含有するようにすることが重要である。

【0032】

この他に、触媒をベンゼンの様な芳香族炭化水素類、ブタノールの様なアルコ

ール類、ピリジンの様な含窒素有機化合物又はプロピレンの様なアルケン類と水蒸気の非存在下に所定の条件で接触させて、触媒上に炭素質物質を含有させることもできる。この際の好ましい条件は、上記の様な有機化合物を、気相下に 130～500℃において、触媒と接触させることである。

【0033】

フレッシュな触媒や触媒上に炭素質物質がほとんどない触媒を、アルケンから対応するアルコール及び／又はケトンを製造する反応に用いた場合、反応により触媒上に蓄積する炭素質物質量が極めて多いため、供給したアルケンに対する目的生成物の収率（即ち、反応物中の目的生成物の選択率）が著しく低下する。

これに対し、特定量の炭素質物質を含有する本発明の触媒は、反応により触媒上に蓄積する炭素質物質量を著しく抑制でき、結果的に目的生成物の選択率を大幅に向上することができる。しかも、目的生成物の生産性がフレッシュな触媒並にもできると云う優れた方法である。

【0034】

次に、本発明の方法について詳細に述べる。

本発明の方法とは、水蒸気の存在下、気相でアルケンを含有する原料を酸化物触媒と接触させて反応を行い、該アルケンから対応するアルコール及び／又はケトンを製造する方法である。

反応の機構については明確ではないが、本発明者等は、まずアルケンと水蒸気との水和反応によりアルコールを生成し、次に生成したアルコールと気相酸素又は固相酸素（即ち、酸化物触媒の格子酸素）とが酸化的脱水素反応をして、ケトンを生成するものと推定している。

【0035】

反応原料に含有されるアルケンとしては、好ましくは、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン（シス及び／又はトランス）、イソブテン、ペンテン、ヘキセン、シクロヘキセン、ヘプテン、オクテン、シクロオクテン等が挙げられる。特に好ましくはプロピレン、1-ブテン、2-ブテン（シス及び／又はトランス）、シクロヘキセンである。これらは単独で用いても良いが、2種以上を混合して用いることもできる。特に、ナフサの熱分解によって得られる C₄ 留分からブタジ

エンを除いた、いわゆるC₄ラフィネート-1、又は、C₄ラフィネート-1から更にイソブテンを除いたC₄ラフィネート-2は有用な原料である。

また、反応原料には窒素ガス、アルゴンガス、二酸化炭素ガス、メタンガス、エタンガス、プロパンガス、ブタンガス等の反応に不活性なガスを希釈ガス、キャリアーガスとして混合、同伴させても良い。

【0036】

アルケンに対する水蒸気の量は、アルケン1モルに対し、好ましくは0.05～10.0モルであり、より好ましくは0.2～5.0モルであり、特に好ましくは0.5～3.0モルである。0.05モルより少ないと反応速度が遅くなる傾向があり、10.0モルより多くしても特に顕著な効果がない。

【0037】

アルケンと水蒸気との混合ガスに対する不活性ガスの量に特に制限はない。好ましくは、アルケンと水蒸気との混合ガス1モルに対し、0.1～1モルであり、より好ましくは0.2～0.5モルである。

【0038】

上記反応には、酸素は存在させても良いし、存在させなくても良い。本発明者らは、酸素を気相に存在させない場合には、酸化物触媒中の格子酸素がアルコールの酸化的脱水素反応に使用されるものと推定している。

【0039】

アルケンに対する酸素ガス(O₂)の量は、アルケン1モルに対し、好ましくは0.0～5.0モルであり、より好ましくは0.0～2.0モルであり、特に好ましくは、0.0～1.0モルである。0.0モルとは、酸素を存在させず、酸化物触媒中の格子酸素を酸化的脱水素反応に用いる場合である。

【0040】

アルケンの触媒に対する供給量(重量空間速度(WHSV))に特に制限はない。好ましくは、0.01～10Hr⁻¹であり、より好ましくは0.05～5Hr⁻¹である。特に好ましくは0.1～2Hr⁻¹である。

重量空間速度(WHSV)は以下の式で定義される。

$$WHSV(Hr^{-1}) = \text{アルケン供給量}(Kg/Hr) / \text{触媒量}(Kg)$$

【0041】

反応温度は原料により好ましい範囲が異なるが、一般には130～500℃が好ましい。より好ましくは、200～450℃であり、特に好ましくは、250～350℃である。反応圧力には特に制限はない。好ましくは、0.01～1 MPaであり、より好ましくは0.03～0.5 MPaであり、特に好ましくは0.05～0.3 MPaである。

【0042】

本発明の方法に用いられる反応方式には、固定床反応、移動床反応、流動床反応等が挙げられる。ただし、上記反応は多くの場合発熱反応であることから、反応温度制御の容易な流動床反応方式が好ましい。特に好ましい反応方式は、反応を流動床反応方式で行いながら、反応に供した触媒を、触媒再生器に連続的又は間欠的に抜き出し、10容量ppm～21容量%の酸素含有ガス存在下において、100～500℃で10秒～10時間酸化処理して、触媒の格子酸素を補充すると共に、触媒上の炭素質物質を0.1～10質量%含有するように制御し、該触媒の全部、又は一部を流動床反応器に戻す操作を繰り返す、いわゆる触媒循環型の流動床反応である。

【0043】

この時の流動床反応器内又は触媒再生器内では、連続的又は断続的に触媒が供給、排出されるため、内部の触媒は流通ガスにより攪拌されてはいるものの、触媒上の炭素質物質に分布を生ずる可能性がある。このような場合には、反応器から再生器に触媒を抜き出すライン、又は、再生器から反応器に触媒を戻すラインから触媒をサンプリングすることにより極力均質なサンプルを得、その触媒上の炭素質物質量を測定することで、反応器内又は再生器内の触媒上の炭素質物質量を定義する。具体的には、触媒の少なくとも1g以上を3回以上サンプリングし、それぞれの炭素質物質量を測定して、その算術平均をとることが好ましい。

【0044】

図1に流動床反応器と触媒再生器との概略図を示す。即ち、図中触媒抜き出しライン①のS1、触媒リサイクルライン②のS2より触媒をサンプリングし、触媒上の炭素質物質量を測定する。本発明においては、反応器内の触媒の炭素質物

質の含有量が0.1～10質量%であればよいので、S1及び／又はS2のサンプルの炭素質物質の含有量が前記の範囲内にあるか、S1及びS2のサンプルの炭素質物質の含有量の平均がこの範囲で有れば良く、再生器から反応器に戻る触媒（すなわち、S2よりサンプリングした触媒）の炭素質物質の含有量が0.1～10質量%であることが特に好ましい。

【0045】

以上の様な反応により得られたアルコール及び／又はケトンを含む反応混合物から、冷却、蒸留、抽出等の公知の回収、分離、精製操作により、アルコール及び／又はケトンを回収できる。未反応のアルケンについては反応混合物から分離後、リサイクルして反応原料の一部として利用できる。

【0046】

以下、実施例及び比較例により、本発明を更に具体的に説明する。尚、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

尚、以下に使用した分析装置と分析条件を記す。

【0047】

(反応ガス分析)

ガスクロマトグラフィー島津GC-17A、キャピラリーカラムSPB-1 (ϕ 0.25 mm×60 m)、INJ温度250℃、FID温度250℃、カラム温度40℃×10 min、5℃/min昇温、200℃×8 min保持

(反応ガス中二酸化炭素、一酸化炭素分析)

ガスクロマトグラフィー島津GC-8A、充填カラムPorapak Q (ϕ 3 mm×2 m) 及びMS-5A (ϕ 3 mm×3 m) の並列カラム、INJ温度70℃、TCD温度70℃、カラム温度70℃保持

【0048】

(触媒上の炭素質物質量の測定)

CHNコーダー分析装置、型式MT-5、Yanaco製

(触媒化学組成分析)

EPMA (Scanning Electron Microanalyzer) 日立製作所製 X-650

【0049】

[製造例1] (触媒の調製)

塩化第二スズ1000gを純水5770gに溶解し、その溶液に尿素600g、シリカ微粉末(商品名:日本アエロジル株式会社製アエロジル200V)188gを添加し、500rpmで攪拌しながら沸騰条件下に12時間反応させ、スズの水酸化物の白色沈殿を得た。この時のpHは6.0であった。この白色沈殿をろ過後、純水10Lで10回洗浄した。このケーキにモリブデン酸アンモニウム428gを純水4680gに溶解した水溶液を添加し、均一なスラリーとした後、1N硝酸水溶液1270gを添加した。この時のスラリーのpHは3.0であった。このスラリーをエバポレーターで蒸発乾固した後、真空乾燥器で120℃、15時間乾燥した。得られた触媒前駆体粉末を電気炉中で空気下、650℃、1時間焼成した。この触媒の組成をEPMA組成分析装置にて分析したところ、 SnO_2 49.0重量%、 MoO_3 35.0重量%、 SiO_2 16.0重量%であった。

【0050】

[比較例1]

製造例1の触媒20g(圧縮成形後0.3~1mmに分級)を内径16mmの石英ガラス製固定床反応管に充填した。2-ブテン(シス、トランス混合)68.3Ncc/min、水蒸気175.0Ncc/min、キャリアー窒素ガス100.0Ncc/minを流通させながら、大気圧下、反応温度250℃で11.4min反応させた。反応ガスは3℃の冷却管を通過させ液化させて回収した。液化しなかった反応ガスはガスバックに回収した。反応後の触媒は、窒素ガスを流通させながら室温まで降温後、反応管より回収した。反応成績(アルケンの転化率、ケトンの選択率)は、液化した反応液とガスバック中のガスの両方をガスクロマトグラフィーで分析し、触媒上に蓄積した炭素質物質量を、回収した触媒をCHNコーダーで分析し、その合計より算出した。

【0051】

以下にアルケンの転化率及びケトンの選択率の定義を示す。

$$\text{アルケンの転化率 (mol\%)} = (F - L) / F \times 100$$

ケトンの選択率 (mol %) = $P / (F - L) \times 100$

F: フィードしたアルケン量 (炭素基準 Cmmol)

L: 未反応のアルケン量 (炭素基準 Cmmol)

P: 生成したケトン量 (炭素基準 Cmmol)

【0052】

各成分は、炭素基準 Cmmol に換算した。

反応成績及び反応前の触媒上の炭素質物質量を表 1 に示す。表中のその他生成物とは、CO₂、CO、アセトン、酢酸、ブチルアルコール、炭素数 5 以上のオリゴマー等である。

【0053】

[比較例 2]

比較例 1 の反応後の触媒を、電気炉中、空気下、500℃で 3 時間保持して、触媒上の炭素質物質をほぼ完全に除去した。この触媒上の炭素質物質量は 0.03 質量%であった。この触媒 20 g を比較例 1 の反応条件で反応を行った。この時の反応成績を表 1 に示す。

【0054】


[実施例 1]

比較例 1 と同条件での反応した後の触媒を抜き出し、電気炉中、空気下、250℃で 1 時間保持することにより、触媒上の炭素質物質量を制御した触媒（該触媒は幾分灰色を呈しており、触媒上の炭素質物質量は、0.3 質量%であった。）20 g を用いて比較例 1 の反応条件で反応を行った。この時の反応成績を表 1 に示す。

【0055】

[実施例 2]

実施例 1 の反応後の触媒を抜き出し、電気炉中、空気下、150℃で 1 時間保持することにより、触媒上の炭素質物質量を制御した触媒を、比較例 1 と同じ反応条件で反応を行った。この反応と反応後の酸化処理を合計 3 回繰り返した触媒（該触媒は黒色を呈しており、触媒上の炭素質物質量は、1.1 質量%であった。）20 g を用いて、比較例 1 の条件で反応を行った。この時の反応成績を表 1



に示す。

【0056】**[実施例3]**

実施例2の反応後の触媒を抜き出し、実施例2と同条件で、触媒上の炭素質物質量を制御した触媒を、再度比較例1と同じ反応条件で反応を行った。この反応と反応後の酸化処理を合計6回繰り返した触媒（該触媒は黒色を呈しており、触媒上の炭素質物質含有量は、1.7質量%であった。）20gを用いて、比較例1の条件で反応を行った。ただし原料は、1-ブテンとした。この時の反応成績を表1に示す。

【0057】

【表 1】

表 1

例	比較例 1	比較例 2	実施例 1	実施例 2	実施例 3
反応前の触媒上の炭素質物質質量 (質量%)	0.00	0.03	0.3	1.1	1.7
反応原料	2-ブテン	2-ブテン	2-ブテン	2-ブテン	1-ブテン
反応生成物量					
未反応1-、2-ブテン	97.7	99.8	104.0	107.9	111.5
MEK	26.0	26.1	26.0	26.1	26.2
その他生成物	2.0	2.0	2.0	1.7	0.9
炭素質物質	13.3	11.1	7.0	3.3	0.4
合計 (単位: C mmol)	139.0	139.0	139.0	139.0	139.0
アルケンの転化率 (mol%)	29.7	28.2	25.2	22.4	19.8
MEK選択率 (mol%)	63.0	66.6	74.3	83.9	95.3

注) 1-ブテンから2-ブテン又は2-ブテンから1-ブテンへの異性化は、異性化生成物の1-ブテン、2-ブテンも

原料となるため、転化と考えず未反応ブテンとして計算した。

【0058】



比較例 1 及び 2 より、フレッシュな触媒や反応後の触媒からほぼ完全に炭素質物質を除去した触媒では、反応により触媒に蓄積する炭素質物質質量が多く、MEK 選択率が低いことがわかる。

また、比較例 1、2 と実施例 1、2、3 との比較より、触媒上に特定量の炭素質物質を含有させた触媒は、フレッシュと同等の MEK 生成量を示しながら、触媒上に蓄積する炭素質物質質量を顕著に抑制する結果、MEK 選択率を大幅に向上できることがわかる。

【0059】

【発明の効果】

本発明の製造方法は、気相反応条件下において、水蒸気の存在下に酸化物触媒を用いて、アルケンから対応するアルコール及び／又はケトンを製造する場合に、反応の際、触媒上へ蓄積する炭素質物質質量を抑制する結果、目的生成物の選択率を大幅に向上でき、しかも、フレッシュな触媒並に目的生成物の生産性を示し得るので、上記の製造方法として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

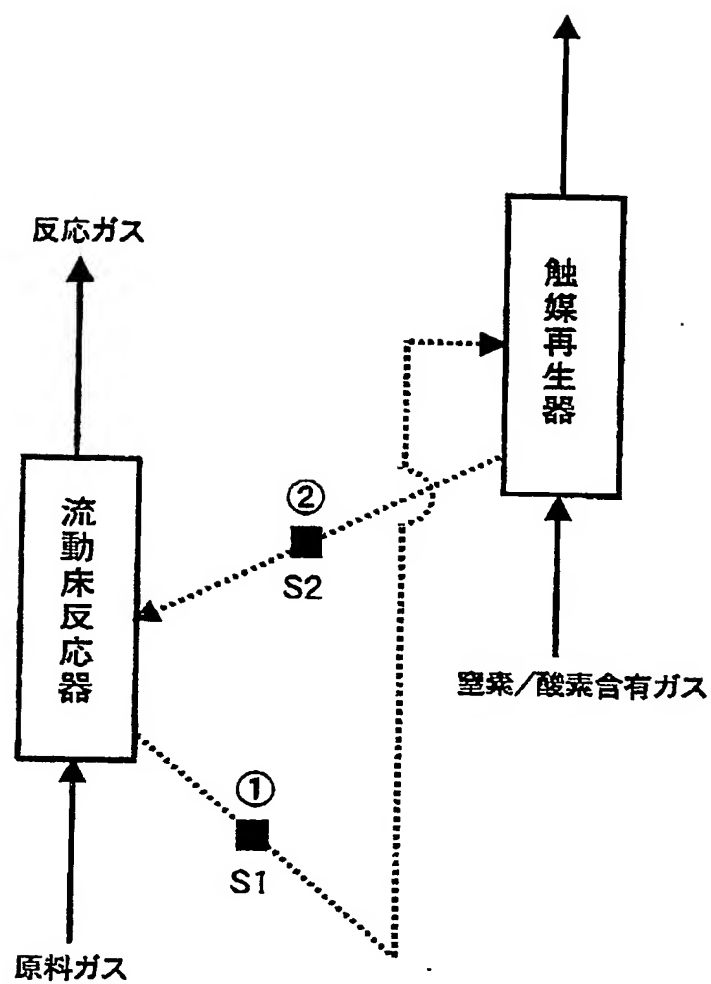
本発明の反応を流動床反応方式で行った場合の反応器、再生器の概略図である。

【符号の説明】

- ① 触媒抜き出しライン
- ② 触媒リサイクルライン

【書類名】 図面

【図 1】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 気相反応条件下に酸化物触媒を用い、高活性、高選択性であり目的生成物の選択率を大幅に向上させたアルケンから対応するアルコール及び／又はケトンの製造方法の提供。

【解決手段】 水蒸気の存在下、アルケンから対応するアルコール及び／又はケトンを製造する方法において、水蒸気の存在下、アルケンを含む原料を、気相反応条件下で酸化物触媒と接触させて反応を行い、反応混合物を得、該反応混合物からアルコール及び／又はケトンを分離し、未反応のアルケンはリサイクルして原料の一部として用いることを包含する方法であって、該酸化物触媒が、下記の要件（a）及び（b）を満たすことを特徴とする方法。

（a）周期律表第 4 族、第 5 族、第 6 族、第 8 族、第 9 族、第 10 族、第 14 族、第 15 族よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上の元素の酸化物を含む

（b）炭素質物質を 0.1 ～ 10 質量％含有する

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 0 0 1 1 0
受付番号	5 0 3 0 0 0 0 1 2 8 3
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 1 月 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 1月 6日
-------	-------------

次頁無

【書類名】 出願人名義変更届 (一般承継)
 【提出日】 平成15年10月 6日
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【事件の表示】
 【出願番号】 特願2003- 110
 【承継人】
 【識別番号】 303046314
 【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社
 【代表者】 藤原 健嗣
 【提出物件の目録】
 【物件名】 商業登記簿謄本 1
 【援用の表示】 平成03年特許願第046654号
 【物件名】 承継証明書 1
 【援用の表示】 平成03年特許願第046654号



特願 2003-000110

出願人履歴情報

識別番号

[000000033]

1. 変更年月日
[変更理由]

2001年 1月 4日

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏 名

旭化成株式会社

特願 2003-000110

ページ： 2/E

出願人履歴情報

識別番号

[303046314]

1. 変更年月日

2003年 8月20日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

氏名

旭化成ケミカルズ株式会社